

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2003 (27.11.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 03/097721 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 3/12**, 84549 Engelsberg (DE). **STRAUSS, Werner** [DE/DE];
C04B 24/26 Pienzenauerstrasse 5, 83308 Trostberg (DE). **WUTZ,**
Konrad [DE/DE]; Herzog-Ludwig-Strasse 77, 83308
Trostberg (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/05336**
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Mai 2003 (21.05.2003)
- (74) Anwälte: **WEICKMANN, Franz, Albert** usw.; Weick-
mann & Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München
(DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (30) Angaben zur Priorität:
102 22 530.3 22. Mai 2002 (22.05.2002) DE
102 60 989.6 24. Dezember 2002 (24.12.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SKW POLYMERS GMBH** [DE/DE]; Dr.-Albert-
Frank-Strasse 32, 83308 Trostberg (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOMMER, Herbert**
[DE/DE]; Georg-Höpfel-Strasse 49, 84453 Mühldorf (DE).
BICHLER, Manfred [DE/DE]; Mühldorfer Strasse 144,
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE POLYMERS AS AUXILIARY DRYING AGENTS FOR THE PRODUCTION OF POLY-
MER DISPERSING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN POLYMEREN ALS TROCKNUNGSHILFMITTEL FÜR DIE
HERSTELLUNG POLYMERER DISPERGIERMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of water-soluble polymers, consisting of a) monoethylenically unsaturated monomers consisting of acidic groups in an acidic, partially or fully neutralised form and b) other monomers which can be copolymerized with monomers a) as a drying agent for the production of redispersion powder and/or powdery polymer dispersing agents. The water-soluble polymers contain at least 20 wt. % monomers (a) and a maximum of 80 wt. % monomers (b) and are supplied to the production process in the form of aqueous solutions in amounts of up to 50 wt. % maximum, enabling powdery, polymer products with a residual moisture of < 2 wt % to be obtained, particularly in spray drying processes, and which are added to mineral systems as dispersing agents in amounts of 0.05 - 5 wt. % or are used as building materials for the mineral binding of redispersion powder in adhesives or as a binders in their own right.

(57) Zusammenfassung: Beansprucht wird die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren, bestehend aus a) monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren in saurer, teilweise oder vollständig neutralisierter Form und b) weiteren mit den Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren als Trocknungsmittel für die Herstellung von Redispersionspulver und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel. Die wasserlöslichen Polymeren sollten mindestens 20 Gew.-% der Monomeren (a) und höchstens 80 Gew.-% der Monomeren (b) enthalten und in Form wässriger Lösungen dem Herstellungsprozess in Anteilen bis maximal 50 Gew.-% zugeführt werden. Auf diese Weise kann insbesondere in Sprühtrocknungsprozessen pulverförmige, polymere Produkte mit einer Restfeuchte < 2 Gew.-% erhalten werden, die als Dispergiermittel mineralischen Systemen in Anteilen von 0,05 bis 5 Gew.-% zugesetzt oder als Redispersionspulver mineralisch abbindenden Baustoffen, in Klebern oder als Alleinbindemittel verwendet werden können.

WO 03/097721 A1

Verwendung von wasserlöslichen Polymeren als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung polymerer Dispergiermittel

5

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen Polymeren definierter Zusammensetzung als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel.

Wässrige Polymerisatdispersionen sind allgemein bekannt. Es handelt sich dabei um Systeme mit redispergierenden Eigenschaften, die im Wesentlichen kugelförmige Knäuel aus ineinander verschlungenen Polymerisatketten (sogenannte Polymerisatteilchen) in disperser Verteilung enthalten. Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösemittels weisen wässrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wässrigen Dispergiermediums das Potenzial zur Ausbildung von Polymerisatfilmen auf, weshalb sie insbesondere als Bindemittel, Klebstoffe und Beschichtungsmittel Anwendung finden.

Nachteilig bei der Applikation der wässrigen Polymerisatdispersionen ist, dass sie als Verkaufsform nicht voll befriedigen. So impliziert ihr Transport vom Herstellort zum Gebrauchsort neben dem Transport des modifizierten Polymerisats stets den Transport des eigentlich überall leicht verfügbaren Anmachwassers. Ferner können wässrige Polymerisatdispersionen mineralischen Bindemitteln zum Zweck deren Modifikation erst am Gebrauchsort zugesetzt werden, da diese ansonsten vor Gebrauch aushärten. Des Weiteren können bei den Polymerisatdispersionen, aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung, bei der Lagerung und beim Transport der gebrauchsfertigen Formulierung Probleme durch Phasentrennung, Nachdicken, Schädigung durch Frost- und Bakterieneinwirkung auftreten.

- 2 -

Eine wünschenswerte Form wässriger Polymerisatdispersionen stellt daher bei Zusatz von Wasser ein Polymerisatpulver dar, welches redispergierbar ist. Ein großer Vorteil von Redispersionspulvern gegenüber den flüssigen Dispersionen ist, dass man Trockenmörtelmischungen herstellen kann, die
5 an der Baustelle nur noch mit Wasser angemischt werden müssen. Dies bringt viele Vorteile wie erhöhte Arbeitssicherheit, sichere Handhabung und einfachere Gebindeentleerung mit sich.

Dispergiermittel und insbesondere Zement-Dispergiermittel werden im
10 Baubereich vielfach hydraulisch aushärtenden Baustoffen zugesetzt, um eine ausreichende Fließfähigkeit und Verarbeitbarkeit des Betons oder Mörtels zu erzielen, was insbesondere bei niedrigen sogenannten w/z-Werten wichtig ist. Je kleiner nämlich das Wasser-/Zement(w/z)-Verhältnis ist, um so stärker nehmen das mechanische Widerstandsvermögen und die
15 Dauerhaftigkeit von ausgehärteten zementhaltigen Baustoffen wie Beton oder Mörtel zu. Konsistenz und Verarbeitbarkeit dieser Baustoffe nehmen allerdings mit sinkenden w/z-Verhältnissen ab.

Die seit langer Zeit eingesetzten Melamin-Formaldehyd-Sulfit- sowie Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harze genügen heutzutage oft nicht mehr
20 den Anforderungen, da unter anderem großer Wert auf eine lange Verarbeitbarkeit bei einer gleichzeitig schnellen Festigkeitsentwicklung und hohen mechanischen Widerstandsfähigkeit des Endproduktes gelegt wird. Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau (als Spritzbetone) und im Innenbereich, wo es zur Frei-
25 setzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenen toxikologisch bedenklichen Formaldehyds und damit zu arbeitshygienischen Belastungen kommen kann.

30 Seit geraumer Zeit werden deshalb Zementdispergiermittel auf Basis Polycarboxylatether eingesetzt, welche die oben erwähnten Anforderungen weit besser zu erfüllen vermögen. Diese Polycarboxylatether werden mit-

- 3 -

tels radikalischer Polymerisationsreaktionen vorzugsweise im wässrigen Medium hergestellt und fallen als wässrige Lösung an. Die Polymerisation kann aber auch in Gemischen von Wasser mit organischen Lösemitteln oder in einer Emulsion bzw. in Substanz erfolgen.

5

In Anwendungsbereichen in denen die Polymere als Additiv in werksseitig vorgefertigten Trockenmischungen benötigt werden, ist die Verwendung wässriger Zubereitungen auch in diesem Fall ungünstig, ja sogar vollkommen ausgeschlossen. Für solche Bereiche ist es deshalb zwingend erforderlich, sämtliche Additive und damit auch das Dispergiermittel in Pulverform
10 bereitzustellen.

Eine besonders zweckmäßige Methode zur Überführung einer wässrigen Polymerisatdispersion in ein redispergierbares Polymerisatpulver oder ein
15 pulverförmiges Dispergiermittel ist das Verfahren der Sprühtrocknung, bei dem die Polymerdispersion in einem Warmluftstrom versprüht und entwässert wird. Da die zur Modifikation von mineralischen Bindemitteln oder als Bindemittel für Kunststoffputze einzusetzenden Polymerisate in der Regel eine Glasübergangstemperatur unterhalb von 60 °C aufweisen, lässt sich
20 ohne Mitverwendung von Sprühhilfsmittel das Verfahren der Sprühtrocknung zur Herstellung ihrer redispergierbaren Polymerisatpulver entweder gar nicht oder lediglich in einem unwirtschaftlichen Temperaturbereich anwenden. Ein weiterer Nachteil der ohne Sprühhilfsmittel durch Trocknung wässriger Polymerisatdispersionen erzeugten Polymerisatpulver ist ferner,
25 dass ihre Redispergierbarkeit bei Zusatz von Wasser in der Regel insofern nicht voll befriedigt, als die bei der Redispergierung resultierende Polymerisat-Durchmesserverteilung sich in der Regel deutlich von derjenigen in der wässrigen Ausgangsdispersion (Primärteilchen-Durchmesserverteilung) unterscheidet.

30

Ebenfalls bekannt ist, dass bei der Erzeugung von pulverförmigen Dispergiermitteln, die eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, im Zuge der kon-

- 4 -

ventionellen Trocknungsmethoden oft unlösliche Gele resultieren, welche wiederum eine schlechte Wirkung entfalten (JP 07-14829).

5 Ferner hat man sich mit dem Problem auseinanderzusetzen, dass nicht unerhebliche Mengen an Polymerpulver an der Wandung des Trockenturms festkleben, was die Produktausbeute drastisch reduziert.

10 Ein weiterer Nachteil des konventionellen Sprühtrocken-Verfahrens bei dieser Art von Polymeren besteht darin, dass vor der Trocknung oftmals nicht unerhebliche Mengen an anorganischen Zusätzen zugegeben werden müssen, aufgrund derer zwangsläufig der Wirkanteil im resultierenden Pulver abnimmt; oder aber das Polymer wird vom Trägermaterial absorbiert, was wiederum zu deutlichen Wirkungsverlusten in der Anwendung führt.

15 Ferner findet beim Zusatz von anorganischen Materialien mit einer relativ hohen Dichte in der Polymerlösung leicht eine Sedimentation des Trägermaterials statt. Geschieht dies während des Transports der Polymerlösung aus dem Vorratsbehälter zum Trockneraggregat, so resultieren starke Inhomogenitäten im Endprodukt.

20 Um diese Probleme zu lösen, hat man versucht, der Polymerlösung ein oder mehrere Reduktionsmittel zuzusetzen und dann mittels Kneten und Mischen zu trocknen (EP 1 052 232 A1). Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, da die aufkonzentrierte Polymerlösung meist unter Vakuum und Inertgas getrocknet werden muss. Darüber hinaus wird bei der Pulverisierung von hochviskosen Lösungen der Motor der Trocknungsaggregate oft bis
25 über dessen Leistungsgrenze hinaus beansprucht, was zur automatischen Abschaltung und somit zu wirtschaftlich ungünstigen Stillstandzeiten führt. Außerdem ist bei solchen Verfahren kein sicherer Arbeitsablauf mehr
30 gegeben. Schließlich muss bei diesen Verfahren das feste Polymer oftmals noch zerkleinert und/oder gemahlen werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt notwendig macht und weitere Kosten verursacht.

Seit längerem sind nun Verbindungen bekannt, deren Zusatz zu wässrigen Polymerisatdispersionen das Erscheinungsbild der bereits als unerwünscht genannten, irreversiblen Sekundärteilchenbildung beim Trocknen reduziert. Diese Verbindungen werden unter dem Oberbegriff Trocknungshilfsmittel
5 zusammengefasst. Sie sind vielfach insbesondere auch als Sprühhilfsmittel bekannt, da die ebenfalls bereits erwähnte Sprühtrocknung in besonderem Ausmaß die Ausbildung irreversibler Sekundärteilchen fördert. Die Sprühhilfsmittel verhindern ganz allgemein ein Verbacken bzw. Verklumpen während des Trocknungsprozesses und mindern in der Regel gleichzeitig
10 die Ausbildung eines an der Trocknerwand haftenden Polymerbelags bei der Sprühtrocknung und sie bewirken so eine Erhöhung der Pulverausbeute.

So werden z.B. in der DE-OS 20 49 114 und DE-PS 44 34 010 Kondensationsprodukte aus Melaminsulfonsäure und Formaldehyd als Trocknungsmittel für wässrigen Polymerisatdispersionen empfohlen, während DE-OS
15 24 45 813 und EP-A 78 449 Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd offenbaren.

EP-A 407 889 empfiehlt Kondensationsprodukte aus Phenolsulfonsäure und Formaldehyd als Trocknungsmittel für wässrige Polymerisatdispersionen.
20

Die DE-OS 24 45 813 empfiehlt sulfongruppenhaltige Kondensationsprodukte aus ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Formaldehyd als Trocknungshilfsmittel, während DE-OS 41 18 007 Kondensationsprodukte aus sulfonierten Phenolen, Harnstoff, weiteren organischen Stickstoffbasen und Formaldehyd als Trocknungsmittel beschreibt.
25

In der DE-OS 33 44 242 sind als Trocknungshilfsmittel Ligninsulfonate genannt.
30

- 6 -

DE-OS 22 38 903 und EP-A 576 844 beschreiben die Verwendung von Poly-N-Vinylpyrrolidon als Trocknungshilfsmittel, EP-A 62 106, EP-A 601 518 und EP-PS 632 096 die Verwendung von Polyvinylalkoholen als Trocknungshilfsmittel.

5

DE-OS 195 39 460, EP-A 671 435 und EP-A 629 650 offenbaren Homo- und Copolymerisate der 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure als geeignete Trocknungshilfsmittel für wässrige Polymerisatdispersionen.

10

Der EP-A 467 103 ist die Herstellung von in wässrigen Medien redispergierbaren Polymerisatpulvern durch Trocknung und unter Zusatz von Copolymerisaten aus 50 bis 80 Mol-% einer olefinisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und 20 bis 50 Mol-% eines C₃- bis C₁₂-Alkens und/oder Styrol als Trocknungshilfsmittel zu entnehmen.

15

Gemäß DE-OS 44 06 822 werden Pfropfpolymerisate aus Polyalkylenoxiden und ungesättigten Mono-/Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride nach erfolgter Derivatisierung mit primären/sekundären Aminen oder Alkoholen als Trocknungshilfsmittel empfohlen.

20

DE-OS 33 44 242 und EP-A 536 597 nennen Stärke und Stärkederivate als geeignete Trocknungshilfsmittel, während DE-OS 33 42 242 auch Cellulosederivate als geeignete Trocknungshilfsmittel offenbart.

25

DE-OS 493 168 schließlich empfiehlt Organopolysilane als Trocknungshilfsmittel.

30

Die nach dem geschilderten Stand der Technik bekannten Sprühhilfsmittel besitzen vielfältige Nachteile: Werden nämlich die aus DE-OS 24 45 813, EP-A 78 449 und EP-A 407 889 bekannten Naphthalinsulfonsäure- oder Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte eingesetzt, so erhält man gefärbte Produkte. Kondensationsprodukte aus sulfonierten

- 7 -

Phenolen, Harnstoffen, weiteren Stickstoffbasen und Formaldehyd als Sprühhilfsmittel, wie in DE-OS 41 18 007 beschrieben, sind zwar nach der Sprühtrocknung weiß, sie neigen jedoch in stark alkalischem Milieu, wie es für mineralische Bindemittel typisch ist, und in Gegenwart von Metallionen
5 zum Nachfärben. Außerdem vermindert längeres Lagern die Redispergierbarkeit, da die Pulverpartikel unter dem Eigengewicht des Pulvers dazu neigen, miteinander zu verkleben bzw. zu verblocken. Ein weiterer Nachteil bei der Verwendung der oben genannten formaldehydhaltigen Kondensationsprodukte besteht darin, dass ihre wässrigen Lösungen einen nicht
10 unerheblichen Gehalt an freiem Formaldehyd aufweisen. Dadurch kommt es bei der Trocknung zur Formaldehydkontamination des Abluftstroms, was eine kostenintensive Reinigung der Abluft notwendig macht.

Ein weiterer Nachteil der auf diese Art und Weise hergestellten Redisper-
15 sionspulver ist die mögliche Freisetzung von Formaldehyd bei bzw. nach ihrer Anwendung aufgrund von Zersetzungsreaktionen, wie sie im basischen Milieu einer zementären Matrix ablaufen können. Die Folge davon ist, dass solche redispergierbaren Dispersionen, vor allem bei der Anwendung in Innenräumen, aufgrund von ökologischen und gesundheitlichen Aspek-
20 ten, immer mehr gemieden werden.

Die aus der DE-OS 41 18 007 und der EP-A 467 103 bekannten Sprüh-
hilfsmittel verschlechtern die Produkteigenschaften der damit versprühten Polymerisate als Bindemittel in der Anwendung. Nachteilig bei den Sprüh-
25 hilfsmittel sind deren ganz oder teilweise neutralisierten wasserlöslichen Copolymerisate, die neben hydrophoben Monomeren auch 50 bis 80 Mol-% an Carboxylgruppen aufweisenden Monomeren einpolymerisiert enthalten (EP-A 467 103). Auf der Grundlage solcher Polymerisatpulver lassen sich beispielsweise keine Kunststoffputze formulieren, deren Was-
30 serfestigkeit in vollem Umfang befriedigt. Dies gilt auch für die Sprühhilfsmittel auf Basis Vinylpyrrolidon/Vinylacetat gemäß EP-A 78 449 oder Polyvinylalkohol gemäß DE-OS 22 14 410. Ein weiterer Nachteil der Sprüh-

- 8 -

hilfsmittel des Standes der Technik liegt darin begründet, dass sie sich bezüglich der Verfestigungsdauer der modifizierten Mörtel oder Betone nicht neutral verhalten, sondern die Verfestigung in der Regel stark verzögern. Die Sprühhilfsmittel gemäß EP-A 629 650 sind als Hilfsmittel bei
5 der Trocknung wässriger Polymerisatdispersionen ebenfalls ungeeignet.

Unumstritten besitzen Pulver nicht nur logistische und ökonomische Vorteile gegenüber wässrigen Zubereitungen, da insbesondere kein Transport von Wasser stattfindet, sondern auch eine Reihe technischer Vorzüge. So
10 entfällt beispielsweise die Zugabe von Bioziden zu Stabilisierungszwecken ebenso, wie die unter Umständen aufwendigen Maßnahmen zur Tankhygiene. Generell ist somit der Einsatz von Pulvern anzustreben.

Für die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, geeignete
15 Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel bereitzustellen. Mit diesen Trocknungshilfsmitteln sollen die ursprünglichen Polymereigenschaften im Hinblick auf die Wirkung vor allem in hydraulischen Systemen nicht negativ beeinflusst werden und sich generell bei der Verarbeitung im Bau-
20 stoffsystem keine unerwünschten Nebenwirkungen wie beispielsweise Verfärbungen oder eine Viskositätssteigerung einstellen. Das Trocknungshilfsmittel soll außerdem gut mit dem Redispersionspulver bzw. dem polymeren Dispergiermittel kompatibel sein, sodass eine mögliche Phasentrennung bzw. eine Separierung der Komponenten bzw. der Bestandteile vor
25 dem Trocknungsprozess vermieden werden. Die Trocknungshilfsmittel sollen auch zur Herstellung von im wässrigem Medium redispergierbaren Polymerisatpulvern geeignet sein, welche auch als Additiv in mineralischen Bindemittel eingesetzt werden können, aber auch beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffputzen geeignet sind. Schließlich sollen die so
30 erhaltenen Polymerisatpulver frei von toxikologisch bedenklichen Bestandteilen wie z.B. Formaldehyd sein.

- 9 -

Gelöst wurde diese Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung von wasserlöslichen Polymeren bestehend aus

- 5 a) monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren in saurer, teilweise oder vollständig neutralisierter Form der Reihe Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Croton- und Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure sowie (Halb-)Ester und/oder Amide der genannten Carbonsäuren und deren Gemische und/oder deren Anhydride

und gegebenenfalls

- 15 b) weiteren mit den Monomeren der Gruppe a) copolymerisierbaren Monomeren der Reihe (Meth)Acrylnitril, (Meth)Allylalkohol, Vinyl-ether wie z.B. Hydroxy- und Alkoxypropylenoxy- bzw. -polypropylenoxyvinylether sowie analoge Allylether mit bis zu 10 sich wiederholenden Einheiten wie z.B. Polyethylglycolmonoallylether oder gemischte Ethylenoxid (EO)-Propylenoxid (PO)-Monoallylether, N-Vinylacetamid, N-Vinyl lactame, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, siliciumfunktionelle Comonomere, wie (Meth-)Acryloxyalkyltri-(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane mit C₁ bis C₅-Alkyl- bzw. Alkoxy-Resten sowie deren Derivate und deren Mischungen

als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel.

30

Überraschend hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate bei der Sprühtrocknung deshalb äußerst wirksam sind, da ein

- 10 -

Verkleben des Polymerisatpulvers während der Herstellung nun vorteilhaft verhindert wird. Weiterhin ist überraschend, dass die Sprühhilfsmittel gemäß Erfindung auch in Mengen eingesetzt werden können, die über die für die Sprühtrocknung benötigten Mengen hinaus gehen und dabei den-
5 noch die Verblockungsneigung des Dispersionspulvers deutlich reduziert wird, ohne negativ auf die physikalischen Eigenschaften der mineralisch abbindenden Bindemittelsysteme zu wirken. Völlig überraschend und nicht vorhersehbar hat sich zudem gezeigt, dass die durch die beanspruchte Verwendung hergestellten redispergierbaren Pulver die Verlaufseigenschaf-
10 ten und somit die Verarbeitbarkeit sowie die Oberflächenbeschaffenheit von mineralisch abbindenden Bindemitteln positiv beeinflussen, ohne dabei dispergierend auf die einzelnen Komponenten zu wirken.

Bezüglich der pulverförmigen, polymeren Dispergiermittel wurde über-
15 schend festgestellt, dass sie sich durch die Verwendung der beschriebenen wasserlöslichen Polymere speziell mit der konventionellen Sprühtrocknung in sehr guten Ausbeuten und ohne Verkrustungen an der Trocknerwand in hochwertiger Pulverform herstellen lassen, wobei keine nachträglichen Vermahlungs- und Siebungsschritte erforderlich sind. Dass dies zusätzlich
20 zu den gemäß Aufgabenstellung gewünschten Anforderungen durch die beanspruchte Verwendung möglich ist, war so nicht vorherzusehen.

Die für die erfindungsgemäße Verwendung vorgesehenen wasserlöslichen Polymeren sind an sich bekannt. So beschreibt DE-OS 196 25 984 ein
25 Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerdispersion durch Polymerisation von a) monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren in saurer, teilweise oder vollständig neutralisierter Form in Gegenwart von hydrophilisierten, pflanzlichen und/oder tierischen und/oder technischen Fetten oder Ölen mit gegebenenfalls b) weiteren mit den
30 Monomeren a) copolymerisierbaren Monomeren, wobei als Monomere a) unter anderem Acrylsäure, Methacrylsäure und Methallylsulfonsäure eingesetzt werden. Diese wässrigen Polymerdispersionen finden allerdings

ausschließlich zur Emulgierung hydrophober Verbindungen oder bei der Herstellung und Verarbeitung von Leder und Pelzen Verwendung.

DE-OS 195 16 957 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, für Wasch- und Reinigungsmittel geeigneten Polymeren aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäure- oder Sulfatgruppen-haltigen Monomeren und monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die nach saurer Hydrolyse oder alkalischer Verseifung zu Monomereinheiten mit kovalent gebundenen Hydroxylgruppen umgewandelt werden können und gegebenenfalls weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Zielpolymeren durch radikalische Polymerisation und Hydrolyse oder Verseifung in wässrigen Medien bei 40 bis 180 °C gebildet werden. Zwar ist in diesem Dokument auch die Verwendung der so erhaltenen Polymerisate als Dispergiermittel beschrieben, jedoch nicht deren Eignung als Trocknungshilfsmittel bei der Herstellung von redispergierbaren Polymerisatpulvern oder pulverförmigen, polymeren Dispergiermitteln.

Erfindungsgemäß wurde nun festgestellt, dass die angegebenen wasserlöslichen Polymere als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern sowie pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel eingesetzt werden können. Zur Modifikation von mineralischen Bindemitteln eingesetzte Polymerisate weisen üblicherweise eine Glasübergangstemperatur unterhalb von 60 °C auf, weshalb zur wirtschaftlichen Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten auch Sprühhilfsmittel zugesetzt werden müssen. Dispergiermittel für zementäre Systeme weisen als wesentliches Strukturmerkmal Polyglycol-haltige Seitenketten auf, die ebenfalls niedrige Glasübergangstemperaturen besitzen, die gemäß Literatur zwischen 158 und 233° Kelvin liegen sollen (vgl. z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd Ed., Sec. VI, 229, J. Wiley, 1989). Aufgrund des Merkmals der niedrigen Glasübergangstemperaturen zeigen die Dispergiermittel relativ niedrige Erweichungstemperaturen, die deutlich unter den bei der

- 12 -

Sprühtrocknung eingestellten Trocknungstemperaturen liegen. Um die Herstellung von pulverförmigen Dispergiermitteln mittels Sprühtrocknung zu ermöglichen bzw. diese Sprühtrocknung unter wirtschaftlichen Bedingungen betreiben zu können, ist der Zusatz von Trocknungshilfsmitteln erforderlich. Redispergierbare Polymerisatpulver und pulverförmige Dispergiermittel weisen somit die gemeinsame physikalische Eigenschaft einer niedrigen Glasübergangstemperatur, insbesondere einer Glasübergangstemperatur von ≤ 60 °C auf.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich insbesondere wasserlösliche Polymere geeignet gezeigt, die mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% an Monomeren a) und höchstens 80 Gew.-% an Monomeren b) enthalten. Weiterhin enthalten die wasserlöslichen Polymere bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-% an Monomeren b).

Als weiterhin vorteilhaft hat es sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung gezeigt, wenn die Säuregruppen der monoethylenisch ungesättigten Monomeren a) vor, während oder nach erfolgter Polymerisation zumindest teilweise neutralisiert werden. Die zumindest teilweise Neutralisation kann insbesondere mit Hilfe von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, Ammoniak, einem Amin, Polyamin oder Aminoalkohol erfolgen.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind (Meth)Acrylamid sowie Hydroxyalkyl(meth)acrylat, mit Alkyl = C₁ bis C₅, Hydroxyalkyl-polyethylenoxy- und -propylenoxy- bzw. -butylenoxy(meth)-acrylat mit Alkyl = C₁ bis C₅.

Für bestimmte Verwendungsfälle kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn das wasserlösliche Polymer ein mittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 100.000 g/mol und vorzugsweise zwischen 2000 und 70.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 3000 und 50.000 g/mol aufweist, was die vorliegende Erfindung ebenfalls berücksichtigt.

- 13 -

Hinsichtlich der Monomeren b) ist anzumerken, dass für Polyethylenoxyvinylether, Polypropylenoxyvinylether und die analogen Polyethylenoxyallylether bzw. Polypropylenoxyallylether, wie z.B. Polyethylenglycolmonoallylether oder gemischte EO-PO-Monoallylether zwar prinzipiell die Kettenlänge der Polyalkyloxybausteine der Monomeren nicht begrenzt ist, dass
5 allerdings $n \leq 10$ gewisse Vorteile zeigt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen Polymere können mit einer Reihe möglicher Herstellungsverfahren erhalten werden. Bevorzugt
10 sind die radikalische Polymersiation in Wasser oder in einem wasserhaltigen Gemisch mit maximal 30 Gew.-% eines organischen Lösemittels, aber auch Emulsionspolymerisationen oder eine lösemittelfreie Substanzpolymerisation.

15 Die wasserlöslichen Polymere können als Trocknungshilfsmittel trocken, z.B. in Pulverform, aber auch in Form wässriger Lösungen eingesetzt werden, die 1 bis 99 Gew.-% des wasserlöslichen Polymers enthalten, wobei Mengen zwischen 20 und 70 Gew.-% bevorzugt und solche zwischen 35 und 60 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind.

20 Unabhängig davon, wie die wasserlöslichen Polymere erhalten wurden bzw. davon, ob die Trocknungshilfsmittel in Pulverform oder in wässriger Lösung eingesetzt werden, sieht die vorliegende Erfindung vor, dass die Trocknungshilfsmittel dem Herstellungsprozess von Dispergiermitteln oder
25 Redispersionspulvern in Anteilen bis maximal 50 Gew.-% und bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Dispergiermittel oder die Polymerisatdispersion, zugegeben werden.

30 Da Dispergiermittel insbesondere mit Hilfe bekannter Sprühtrocknungsprozesse in Pulverform erhalten werden, berücksichtigt die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Trocknungshilfsmittel vorzugsweise in

diesen Prozessen. Das Trocknungshilfsmittel kann hierbei insbesondere in einem Kontakttrockner, einem Wirbelschichttrockner oder Bandtrockner eingesetzt werden oder in einem Trocknungsprozess, der mit Hilfe von Wärmestrahlung wie z.B. Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.

Vorzugsweise können die wasserlöslichen Polymeren bei der Herstellung eines Dispergiermittels eingesetzt werden, das aus Polyoxyalkylen-haltigen Strukturelementen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren besteht, wie sie insbesondere aus den Patentdokumenten WO 97/39 037, EP-A 0 610 699 oder WO 98/28 353 bekannt sind.

Im Hinblick auf das pulverförmige, polymere Dispergiermittel bzw. das Redisperionspulver sieht die Erfindung vor, dass die Verwendung des Trocknungshilfsmittels so erfolgt, dass ein pulverförmiges, polymeres Dispergiermittel erhalten wird, das eine Restfeuchte < 5 Gew.-% und vorzugsweise < 2 Gew.-% aufweist.

Damit die polymeren Dispergiermittelpulver auch bei höheren Temperaturen, während des Transports und der Lagerung bzw. in entsprechend heißen Klimazonen verklebungs- und verbackungsresistent bleiben, kann es durchaus sinnvoll sein, dem mit dem Trocknungshilfsmittel hergestellten polymeren Dispergiermittel nach dessen Herstellung noch entsprechende mehr oder weniger feinteilige qualitätsverbessernde Zusätze zuzumischen. Die Art dieser Zusätze unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung, jedoch sollten sich die jeweiligen Materialien gut mit dem Dispergiermittel physikalisch und chemisch vertragen. Die dispergierende Wirkung des Mittels sollte nicht negativ beeinflusst werden und die qualitätsverbessernden Eigenschaften sollten sich bereits durch Zugabe von nur geringen Mengen der Zusätze einstellen. In diesem Zusammenhang sieht die vorliegende Erfindung als qualitätsverbessernde Zusätze insbesondere die Verwendung von Kreide, Kieselsäure, Calzit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit,

- 15 -

Bimsmehl, Titandioxid, Aluminiumoxid, Flugasche, Zemente, Silikate, Talkum, Glimmer, Anhydrit, Kalk, Kieselgur, Gips, Magnesit, Tonerde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehle, Bariumsulfat sowie Gemische daraus vor. Besonders bevorzugt sollten die qualitätsverbessernden Zusätze dabei
5 in feinteiliger Form und hier insbesondere mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm eingesetzt werden.

Die unter erfindungsgemäßer Verwendung der Trocknungshilfsmittel erhaltenen polymeren Dispergiermittel sind vor allem als Additive für bauchemische Anwendungen geeignet und können erfindungsgemäß bevorzugt
10 mineralischen Bauwerkstoffen in Anteilen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das abbindende Grundsystem zugesetzt werden, wobei die Erfindung insbesondere den Zusatz der gemäß Erfindung erhaltenen pulverförmigen, polymeren Dispergiermittel zu mineralischen Systemen, wie Bitumen-haltige
15 Baustoffe, auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln, wie Zement, bzw. auf latent hydraulisch abbindenden Bindemitteln basierende Baustoffe, Gips, Anhydrit oder sonstige Calciumsulfat-basierende Baustoffe, keramische Massen, Feuerfestmassen, Ölfeldbaustoffe und dispersionsbasierende Baustoffe, vorsieht.

20 Weiterhin ist erfindungsgemäß eine Ausführungsform bevorzugt, die vorliegende Erfindung eine Variante bei der das Trocknungshilfsmittel einer wässrigen Dispersion eines redispergierbaren organischen Bindemittels, bestehend aus einem Basispolymer aus der Gruppe der Vinylester-, Styrol-,
25 Acrylat-, Vinylchlorid- oder Polyurethan-Polymerisate zugesetzt wird.

Dabei kann die wässrige Dispersion eines redispergierbaren organischen Bindemittels zusätzlich und jeweils bezogen auf das Basispolymer

- 30 a) bis zu 30 Massen-% eines Zementverflüssigers
und/oder

- 16 -

- b) bis zu 30 Massen-% eines Schutzkolloids, wie z.B. Polyvinylalkohol und/oder
- c) bis zu 2 Massen-% mindestens einer oberflächenaktiven Substanz, wie Emulgatoren oder Netzmittel
- 5 und/oder
- d) bis zu 3 Massen-% eines Verdickungsmittels wie Polyacrylsäure und/oder
- 4) bis zu 2 Massen-% eines Entschäumers

10 enthalten.

Im Rahmen dieser Erfindung und bezüglich der mit den Trocknungshilfsmitteln hergestellten Produkte in Form von Redispersionspulvern können diesen weiterhin

- 15 a) 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, an feinem Antiblockmittel wie fein gemahlene Aluminiumsilikate, Kieselgur, kolloidales Silicagel, pyrogene Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Mikrosilica, Kaolin, Talkum, Zemente, Diatomeenerde, Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat sowie Magnesiumhydro-
- 20 drosilikat

und

- b) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Basispolymerisat, an weiteren
- 25 Zuschlagstoffen zugemischt sein.

Hinsichtlich der erhaltenen Redispersionspulver ist als bevorzugt anzusehen, dass diese in mineralisch abbindenden Baustoffen sowie in Fliesenklebern, Spachtelmassen, Gipsbaustoffen, Kalkmörteln, Zementmörteln, Putzen und Trockenmörteln eingesetzt werden. Möglich ist aber auch deren

30 Einsatz in Klebstoffzusammensetzungen und Anstrichfarben und/oder als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel.

- 17 -

Schließlich ist von der vorliegenden Erfindung auch ein redispergierend wirkendes Pulver umfasst, welches unter Verwendung der wasserlöslichen Polymere als Trocknungshilfsmittel bzw. nach einer der beschriebenen Varianten herstellbar ist.

5

Dabei wird ebenfalls eine Baustoffzusammensetzung mitbeansprucht, die

- 10 bis 60 Gew.-% eines mineralischen Bindemittels,
- 0,1 bis 20 Gew.-% eines mit dem Trocknungshilfsmittel gemäß
- 10 einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Polymerisatpulvers,
- bis zu 25 Gew.-% an üblichen Hilfsmitteln, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
- und
- als Restmenge Zuschläge wie Sand, Füllstoffe, Pigmente, natürliche
- 15 Fasern und/oder synthetische Fasern enthält.

Mit der vorliegenden erfindungsgemäßen Verwendung von wasserlöslichen Polymeren als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern und/oder pulverförmigen, polymeren Dispergiermitteln können nun

20 die sonst problematischen Sprühtrocknungsprozesse ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, da sich die bislang insbesondere in wässrigen Lösungen eingesetzten Ausgangs-Polymere der Dispergiermittel selbst unter extremer Temperaturbelastung nun nicht mehr zersetzen und die resultierenden Produkte als polymere Pulver nun nicht mehr z.B. in öliger Form

25 anfallen bzw. verklumpen. Die in der Folge bisher fast regelmäßig anfallenden Verklebungen an der Trocknerwand können gänzlich vermieden werden, aufwendige Mahlschritte mit sich anschließender Siebung, wie sie durch die Anteile an anorganischen Inertmaterialien bislang auftreten, entfallen vollständig.

30

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung.

Beispiele

I. Herstellung von Redispersionspulvern:

5 Zur Herstellung der jeweiligen Lösungen der Erfindungsbeispiele 1 bis 4 wurden mit Polyvinylalkohol stabilisierte wässrige Dispersionen mit je einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% auf Basis eines Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats (Dispersion 1) bzw. auf Basis eines Ethylen-Vinylchlorid-Vinyllaurat-Terpolymerisats (Dispersion 2) der Wacker Polymer Systems
10 GmbH eingesetzt.

Außerdem wurden nach folgenden Synthesebeispielen hergestellte Trocknungshilfsmittel verwendet:

15 Synthesebeispiel 1:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden in 460 g Wasser, 98 g Maleinsäureanhydrid, 33,2 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS), 65 g Hydroxypropylacrylat und 36 g Acrylsäure gelöst. Unter
20 Stickstoffzufuhr wurde die Reaktionslösung im Wasserbad auf 60 °C erwärmt und es wurden 4,3 g Ammoniumperoxodisulfat sowie 8,5 g Mercaptoethanol in 20 g Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang bei 70 °C unter Stickstoff gerührt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Natronlauge auf pH 7,0 neutralisiert. Das resultie-
25 rende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 44 Gew.-% und einem Molekulargewicht $M_w \sim 5000$.

Synthesebeispiel 2:

Entsprechend dem Verfahren von Synthesebeispiel 1 wurden in 350 g
30 Wasser 46 g Acrylsäure, 43,3 g Hydroxypropylacrylat, 43,4 g Itaconsäure und 30 g Natriummethallylsulfonsäure in Gegenwart von 2,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 5,0 g 2-Mercaptoethanol umgesetzt. Das Resultat war

- 19 -

eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und einem Molekulargewicht $M_w \sim 7000$.

Im Sprühtrocknungsprozess wurden folgende Lösungen verwendet:

5

Beispiel 1:

4000 Gew.-Teile der Dispersion 1 wurden mit 750 g einer 44 %-igen, wässrigen Lösung eines Trocknungshilfsmittels gemäß Synthesebeispiel 1
10 (entspricht 16,5 Massen-% Copolymer auf 100 Massen-% Dispersionsfeststoff) homogen vermischt und mit 1075 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Massen-% verdünnt.

Beispiel 2:

15 4000 Gew.-Teile der Dispersion 1 wurden mit 900 g einer 40 %-igen, wässrigen Lösung eines Trocknungshilfsmittels gemäß Synthesebeispiel 2 (entspricht 18 Massen-% Copolymer auf 100 Massen-% Dispersionsfeststoff) homogen vermischt und mit 1000 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Massen-% verdünnt.

20

Beispiel 3:

4000 Gew.-Teile der Dispersion 2 wurden mit 795 g einer 44 %-igen, wässrigen Lösung eines Trocknungshilfsmittels gemäß Synthesebeispiel 1
25 (entspricht 17,5 Massen-% Copolymer auf 100 Massen-% Dispersionsfeststoff) homogen vermischt und mit 1080 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Massen-% verdünnt.

Beispiel 4:

30 4000 Gew.-Teile der Dispersion 1 wurden mit 1000 g einer 40 %-igen, wässrigen Lösung eines Trocknungshilfsmittels gemäß Synthesebeispiel 2 (entspricht 20 Massen-% Copolymer auf 100 Massen-% Dispersionsfest-

- 20 -

stoff) homogen vermischt und mit 1000 g Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Massen-% verdünnt.

Beispiel 5 (Vergleich):

- 5 Vinnapas RE 5011, ein kommerziell erhältliches Redispersionspulver der Wacker Polymer Systems GmbH.

Die sich anschließende Sprühtrocknung wurde in einem Labortrockner der Fa. Niro durchgeführt. Die jeweils zu trocknende wässrige Polymerisat-
10 dispersion wurde mittels einer rotierenden Scheibe versprüht, wobei als Verdüskomponente auf 4 bar vorgepresster Stickstoff diente. Die Eingangstemperatur des Trocknergases betrug 130 °C, dessen Ausgangstemperatur lag bei 60 bis 64 °C.

- 15 Die aus den Lösungen der Beispiele 1 bis 4 erhaltenen Pulver sind in wässrigem Medium in voll befriedigender Weise redispergierbar. Wie die Tabelle 2 zeigt, wiesen die so hergestellten Redispersionspulver wesentlich bessere Verlaufseigenschaften als das Vergleichsbeispiel 5 auf, wobei die jeweils verwendeten polymeren Trocknungshilfsmittel in reinen Portlandzement-
20 bzw. Tonerdeschmelzzementmörteln selbst nicht dispergierend wirken (siehe Testrezeptur 2 und Tabelle 2).

Bedingt durch die sehr guten Verlaufseigenschaften weisen die erfindungsgemäß hergestellten Redispersionspulver auch sehr gute Selbstheilungs-
25 eigenschaften auf, ohne das Abbindeverhalten der Masse zu verzögern (siehe Tabelle 1). Die Selbstheilungseigenschaft wird dabei durch einen sogenannten Messerschnitt-Test beurteilt. Das Abbindeverhalten wird zum einen durch die Bestimmung der Shore D-Härte und zum anderen durch das Erstarrungsverhalten nach Vicat charakterisiert.

- 21 -

Testrezeptur 1:

	[Massen-%]	Rez. 1.1	Rez. 1.2	Rez. 1.3	Rez. 1.4	Rez. 1.5	Rez. 1.6
5	Portlandzement (CEM I 42,5 R Kiefersfelden)	18,50	18,50	18,50	18,50	18,50	18,50
	Tonerdeschmelzzement (Fondu Lafarge)	11,50	11,50	11,50	11,50	11,50	11,50
	Calciumsulfat (wasserfrei, synthetischer Anhydrit Solvay)	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
10	Quarzsand H33 (0,1 - 0,315 mm)	41,20	41,20	41,20	41,20	41,20	40,80
	Kalksteinmehl Omyacarb 20 BG (10 - 20 μ m)	19,40	19,40	19,40	19,40	19,40	19,40
15	Hydroxycelluloseether (Tylose H 300 P2)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	Lithiumcarbonat	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	Entschäumer Agitan P 800	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Kaliumnatriumtartrat- Tetrahydrat	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
20	Fließmittel Meflux 1641 (SKW Polymers GmbH)	--	--	--	--	--	0,40
	Redispersionspulver hergestellt nach Beispiel 1	2,20	--	--	--	--	--
25	Redispersionspulver hergestellt nach Beispiel 2	--	2,20	--	--	--	--
	Redispersionspulver hergestellt nach Beispiel 3	--	--	2,20	--	--	--
30	Redispersionspulver hergestellt nach Beispiel 4	--	--	--	2,20	--	--
	Vergleichsbeispiel 5 mit Standard Redispersionspulver	--	--	--	--	2,20	2,20
35	Anmachwasser: je 20,00 Massen-%						
	Pulvermischung (Summe der Komponenten)	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 1: Anwendungstechnische Austestung

5

	Fließmaß [mm] nach x min. gem. EN 12 706					Messerschnitt-Test nach x min.					Shore D ≥50	Erstarren (Vicat) [h:min]	
	5'	15'	30'	45'	60'	7'	15'	30'	45'	60'	[h:min]	EB	EE
Rez. 1.1	160	163	163	162	162	1	1	2	2	2	7:00	3:00	3:40
Rez. 1.2	157	152	150	145	137	1	2	2	2	3	6:30	2:45	3:30
Rez. 1.3	154	154	154	152	150	1	1	2	2	3	6:00	2:30	3:00
Rez. 1.4	158	160	163	163	163	1	2	2	2	2	7:00	3:10	3:40
Rez. 1.5	59	40	35	30	30	5	5	6	7	7	6:00	2:15	3:00
Rez. 1.6	158	160	163	163	163	1	2	2	2	3	7:15	3:20	4:15

10

Mischvorschrift:

½ min. einstreuen, dann

½ min. sumpfen, dann

2 min. mit einem Löffel rühren, dann

15 1 min. Reifezeit, und

1 min. mit einem Löffel rühren

Fließmaß gemäß EN 12 706: mit Ring d = 30 mm, h = 50 mm

Die Fließmaßbestimmung bzw. der Messerschnitt-Test wurden nach x min.

20 nach Mischbeginn durchgeführt.

Beurteilungsmaßstab (Messerschnitt-Test):

Note 1: Schnitt verläuft vollständig

Note 2: Schnitt verläuft, jedoch sichtbar

25 Note 3: Schnitt verläuft, jedoch Rand sichtbar

Note 4: Schnitt verläuft, jedoch Rand gut sichtbar

Note 5: Schnitt verläuft schlecht

Note 6: Schnitt verläuft schlecht, Einschnitt

Note 7: Schnitt verläuft nicht

30

Testrezeptur 2:

	[Massen-%]	Rez. 2.1	Rez. 2.2	Rez. 2.3	Rez. 2.4	Rez. 2.5	Rez. 2.6
5	Portlandzement (CEM I 42,5 R Kiefersfelden)	900,00	900,00	900,00	---	---	---
	Tonerdeschmelzzement (Fondu Lafarge)	---	---	---	900,00	900,00	900,00
	Standard Quarzsand (0-2 mm, EN 196-1)	1350,00	1350,00	1350,00	1350,00	1350,00	1350,00
	Entschäumer (Agitan P 800)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
	Dispergiermittel (Melflux 1641 F, SKW Polymers GmbH)	0,45			0,45		
10	Trocknungshilfsstoff gem. Beispiel 1 (bez. a. Feststoff)		0,45			0,45	
	Trocknungshilfsstoff gem. Beispiel 2 (bez. a. Feststoff)			0,45			0,45
	Anmachwasser (Wasser/Zement-Verhältnis = 0,36)	324,00	324,00	324,00	324,00	324,00	324,00

15

Die Mörtelmischungen wurden gemäß DIN EN 196-1, Abs. 6.3 zubereitet.
 Das Fließverhalten wurde in einem Fließbrinntest gemäß der Verguss-
 mörtelrichtlinie des Deutschen Betonvereins e.V. (Fassung vom September
 20 1990, redaktionell überarbeitet 1996) jeweils nach 5, 30 und 60 min.
 bestimmt.

Tabelle 2:

25	Fließbrinnenmaß [cm]	Rez. 2.1	Rez. 2.2	Rez. 2.3	Rez. 2.4	Rez. 2.5	Rez. 2.6
	nach 5 min.	63	n.f.	n.f.	61	20	21
	nach 30 min.	60	n.f.	n.f.	59	20	n.f.
	nach 60 min.	53	n.f.	n.f.	27	n.f.	n.f.

n.f.: nicht fließfähig

30

II. Herstellung von pulverförmigen Dispergiermitteln:

Vergleichsbeispiele (Trocknungsversuche)

5 Beispiel 1.1:

Eine gemäß DE 195 13 126 hergestellte wässrige Dispergiermittel-Lösung wurde in einem Rotationsverdampfer bei 80 °C und 100 mbar 2 h lang einrotiert. Dabei bildete sich eine sehr zähe, wachsartige Masse die schließlich im warmen Zustand von der Glaswandung abgekratzt wurde. Nach
10 dem Abkühlen auf Raumtemperatur resultierten wachsartige, klebrige Polymerklumpen (Abbildung 1), die aufgrund ihrer Konsistenz nicht weiter vermahlen werden konnten. Eine Überführung der wässrigen Polymerlösung in ihr entsprechendes Polymerpulver ist auf diese Art und Weise nicht möglich.

15

Beispiel 1.2:

Eine gemäß DE 199 26 611 A1 hergestellte wässrige Dispergiermittel-Lösung wurde in einer dünnen Schicht von ca. 3 mm auf einem Backblech ausgebracht und bei 130 °C 4 h lang in einem Trockenschrank
20 getrocknet. Mit steigendem Feststoffgehalt wurde die Lösung zunehmend viskoser und es bildeten sich Blasen. Die Konsistenz des heißen Konzentrats war klebrig und gummielastisch. Bei Abkühlen auf Temperaturen von unter 40 °C erstarrte die Masse zu einer spröden Schicht, die vom Blech abgekratzt wurde. Es war zu beobachten, dass bei zunehmender Schicht-
25 dicke die gummielastische Polymermasse nicht mehr vollständig durchgetrocknet. Diese Polymermasse ist nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur deshalb noch leicht klebrig und der Restfeuchtegehalt schwankt zwischen 4 bis 10 %. Ferner traten beim Trocknen der Polymerlösung ab einer Schichtdicke von ca. 2 mm Inhomogenitäten auf, die allein schon durch
30 eine unterschiedliche Färbung der obersten und untersten Polymerschicht optisch wahrgenommen werden kann (Abbildung 2).

Beispiel 1.3:

Eine gemäß DE 199 26 611 A1 hergestellte wässrige Dispergiermittel-Lösung wurde mit 20 Massen-% an feinem CaCO_3 mit einer Korngröße von $< 200 \mu\text{m}$ versetzt und in einem Kontaktrockner der Fa. List AG bei 80°C und 60 mbar getrocknet. Dabei wurden nach einer Trockenzeit von 40 min. ausschließlich große, harte Klumpen erhalten (Abbildung 3).

Erfindungsbeispiele (Trocknungsversuche)

10

Gemäß DE 195 13 126 sowie gemäß DE 199 26 611 A1 hergestellte wässrige Dispergiermittel-Lösungen wurden jeweils ohne [A; B] und mit Trocknungshilfsmitteln (Hilfspolymer HP) [A1, A2, B1, B2] mittels einer Dosierpumpe in einen Laborsprühtrockner der Fa. LabPlant eingespeist und im Heißluftstrom versprüht. Die Eingangstemperatur betrug 180°C , die Ausgangstemperatur der Trockenluft lag bei 50 bis 70°C . Als Trocknungshilfsmittel HP wurden Polymere HP1 und HP2 folgender Zusammensetzung verwendet:

20 HP 1: Maleinsäureanhydrid 36,8 Massen-%
2-Acrylamido-2-methyl- 38,8 Massen-%
propansulfonsäure (AMPS)
Hydroxypropylacrylat 24,4 Massen-%

25 HP 2: Acrylsäure 29,0 Massen-%
Hydroxypropylacrylat 58,3 Massen-%
Na-Methallylsulfonsäure 12,7 Massen-%

Deren Herstellung erfolgte nach folgenden Verfahren:

30

HP1:

In einem Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rückflusskühler, Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Stickstoffbegasung wurden in 530 g Wasser 98 g Maleinsäureanhydrid, 103,5 g 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) und 65,1 g Hydroxypropylacrylat gelöst. Unter Stickstoffzufuhr wurde die Reaktionslösung im Wasserbad auf 60 °C erwärmt und 4,3 g Ammoniumperoxodisulfat sowie 8,5 g Mercaptoethanol in 20 g Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden lang bei 70 °C unter Stickstoff gerührt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Natronlauge auf pH 7,0 neutralisiert. Das resultierende Produkt war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-% und einem Molekulargewicht $M_w \sim 5000$.

HP2:

Entsprechend dem Verfahren zu HP1 wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 380 g Wasser 46 g Acrylsäure, 92,2 g Hydroxypropylacrylat und 20 g Natriummethallylsulfonsäure gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 55 g einer 50 %-igen Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Unter Stickstoffzufuhr wurde dann die Reaktionslösung im Wasserbad auf 55 °C erwärmt und die Polymerisation durch Zugabe von 20 g einer 20 %-igen wässrigen Ammoniumpersulfatlösung gestartet. Die Reaktion wurde 4 Stunden lang bei 60 °C unter Stickstoff gerührt. Das Resultat war eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 45 Gew.-% und einem Molekulargewicht $M_w \sim 7000$.

Die Ergebnisse der Sprühtrocknung zeigt nachfolgende Tabelle 3. Die Bezeichnung HP steht für den Gehalt an jeweiligem Hilfspolymer, ausgedrückt in Massen-% bezogen auf den Feststoffgehalt der zu trocknenden Polymerlösung.

Tabelle 3:

- 27 -

Versuch	Polymer gemäß	HP [%]	Wandbelag des Trockners	Pulveraus- beute [% d. Th.]	Restfeuchte [%]
A	DE 195 13 126	---	Öl, ablaufend	n.a.	n.a.
B	DE 199 26 611 A1	---	Öl, ablaufend + einige gummielastische Klumpen	n.a.	n.a.
A1	DE 195 13 126	10	Kein	> 98 %	< 1 %
A2	DE 195 13 126	15	Kein	> 98 %	< 1 %
B1	DE 199 26 611 A1	10	Kein	> 98 %	< 1 %
B2	DE 199 26 611 A1	15	Kein	> 98 %	< 1 %

n.a.: nicht anwendbar

Abbildung Nr. 4 zeigt das pulverförmige Dispergiermittel des Versuchs B1
nach der Sprühtrocknung.

3. Anwendungsbeispiele:

Die folgenden Beispiele erläutern die Fließfähigkeit und physikalischen
Eigenschaften zementärer Systeme. Im Vergleich wurden als Dispergier-
mittel wässrige Polymerlösungen (A; B) eingesetzt und pulverförmige
Dispergiermittel eingesetzt, die mit Hilfe von Trocknungshilfsmitteln (HP)
sprühgetrocknet worden sind (A1, A2 bzw. B1, B2):

- A: wässrige Lösung eines polymeren Dispergiermittels (PDM 1)
gemäß DE 195 13 126
- B: wässrige Lösung eines polymeren Dispergiermittels (PDM 2)
gemäß DE 199 26 611 A1
- A1: sprühgetrocknetes Pulver nach Zusatz von 10 Massen-% HP 1
zur wässrigen Lösung des PDM 1
- A2: sprühgetrocknetes Pulver nach Zusatz von 15 Massen-% HP 2
zur wässrigen Lösung des PDM 1

- 28 -

- B1: sprühgetrocknetes Pulver nach Zusatz von 10 Massen-% HP 1 zur wässrigen Lösung des PDM 2
- B2: sprühgetrocknetes Pulver nach Zusatz von 15 Massen-% HP2 zur wässrigen Lösung des PDM 2

5

Als Standardrichtrezeptur wurde folgende Mischung gewählt:

	<u>Masse [g]</u>
Portlandzement (CEM I 42,5 R)	900.00
Standard Quarzsand (0-2 mm, EN 196-1)	1350.00
10 Entschäumer (Agitan P 800)	0.45
Dispergiermittel	0,2 (A-, B-Serie) bzw. 0,3 (1.1; 1.2) Gew.-%
Anmachwasser	288 g

15 Mischvorschrift und Bestimmungsmethoden:

Die Mörtelmischungen wurden gemäß DIN EN 196-1, Abs. 6.3 zubereitet. Das Fließverhalten wurde mit einem Fließrinnentest gemäß der Vergussmörtelrichtlinie des Deutschen Betonvereins e.V. (Fassung vom September 1990, redaktionell überarbeitet 1996) jeweils nach 5, 30 und 60 Minuten
20 bestimmt.

Zur Ermittlung der Druckfestigkeiten wurden von den jeweiligen Mörteln Prismen mit der Dimension 4 x 4 x 16 cm hergestellt, diese spätestens nach 24 h ausgeschalt und dann bei Normklima (+ 20 °C und 65 % relative Feuchte) zur weiteren Aushärtung gelagert.
25

Die ermittelten Fließrinnenwerte sind in Tabelle 4 zusammengefasst, während in der Tabelle 5 die Druckfestigkeiten der jeweiligen Mörtelmischungen zu verschiedenen Zeitpunkten wiedergegeben sind.

30

Tabelle 4: Fließrinnenmaße der Mörtelmischungen

5	Disper- giermittel gemäß Beispiel	Dosierung Massen-% (bez. a. Zement)	W/Z-Wert	Fließrinnenmaß [cm] nach		
				5 min	30 min	60 min
	1.1	0,30	0,32	Nicht fließfähig	Nicht fließfähig	Nicht fließfähig
	1.2	0,30	0,32	Nicht fließfähig	Nicht fließfähig	Nicht fließfähig
	A	0,20	0,32	75	71	65
	A1	0,20	0,32	71	66	60
10	A2	0,20	0,32	70	64	60
	B	0,20	0,32	81	75	70
	B1	0,20	0,32	75	70	67
	B2	0,20	0,32	73	68	64

Tabelle 5. Frischmörtelrohddichte und Druckfestigkeiten der Mörtelprismen

Disper gier- mittel gemäß Beispiel	Frisch- mörtel- rohddichte [g/cm3]	Druckfestigkeit				
		[N/mm2] nach 12 h	[N/mm2] nach 16 h	[N/mm2] nach 24 h	[N/mm2] nach 7 d	[N/mm2] nach 28 d
A	2,29	3,2	10,6	29,8	65,7	79,3
A1	2,29	3,0	10,1	29,5	65,0	80,0
A2	2,31	2,7	8,5	28,8	64,3	79,9
B	2,30	9,5	25,1	40,2	71,0	81,4
B1	2,29	9,0	24,4	39,5	68,8	82,3
B2	2,31	8,3	24,5	41,0	68,5	82,0

Ansprüche**1. Verwendung von wasserlöslichen Polymeren, bestehend aus**

- 5 a) monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren in saurer, teilweise oder vollständig neutralisierter Form der Reihe Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Ethylacrylsäure, 2-Propylacrylsäure, Vinylessigsäure, Croton- und Isocroton-
10 säure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure, 4-Vinylphenylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure sowie (Halb-)Ester und/oder Amide der genannten Carbonsäuren und/oder deren Gemische und/oder deren Anhydride
- 15 und gegebenenfalls
- b) weiteren mit den Monomeren der Gruppe a) copolymerisierbaren neutralen monoethylenisch ungesättigten Monomeren der Reihe (Meth)Acrylnitril, (Meth)Allylalkohol, Vinylether wie
20 z.B. Hydroxy- und Alkoxy-polyethylenoxy- bzw. -polypropylenoxyvinylether sowie analoge Allylether mit bis zu 10 sich wiederholenden Einheiten wie z.B. Polyethylglycolmonoallyl-
25 ether oder gemischte EO-PO-Monoalkylether, N-Vinylacetamid, N-Vinyllactame, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, siliciumfunktionelle Comonomere, wie (Meth-)Acryloxyalkyl-
 tri-(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane mit C₁ bis C₅-Alkyl- bzw. Alkoxy-Resten sowie deren Derivate und deren Mischungen

30

als Trocknungshilfsmittel für die Herstellung von Redispersionspulvern und/oder pulverförmiger, polymerer Dispergiermittel.

- 31 -

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserlöslichen Polymeren mindestens 20 Gew.-% an Monomeren a) und höchstens 80 Gew.-% an Monomeren b) enthalten.
- 5 3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen der monoethylenisch ungesättigten Monomeren a) vor, während oder nach erfolgter Polymerisation zumindest teilweise neutralisiert wurden, insbesondere mit Hilfe von Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden, Ammoniak, einem Amin, Poly-amin oder Aminoalkohol.
10
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren der Gruppe a) ausgewählt sind aus Hydroxyalkyl(meth)acrylat, mit Alkyl = C₁ bis C₅, Hydroxyalkyl-poly-ethylenoxy- und -propylenoxy- bzw. -butylenoxy(meth)-acrylat mit Alkyl = C₁ bis C₅.
15
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer ein mittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2000 und 70.000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 3000 und 50.000 g/mol, aufweist.
20
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer durch insbesondere radikalische Polymerisation in Wasser oder einem wasserhaltigen Gemisch mit maximal 30 Gew.-% eines organischen Lösemittels, durch Emulsionspolymerisation oder durch eine lösemittelfreie Substanzpolymerisation erhältlich ist.
25
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Trocknungshilfsmittel wässrige Lösungen, enthal-
30

- 32 -

tend 1 bis 99 Gew.-% des wasserlöslichen Polymers, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 35 und 60 Gew.-%, eingesetzt werden.

- 5 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknungshilfsmittel dem Herstellungsprozess in Anteilen bis maximal 50 Gew.-% und bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf das Dispergiermittel oder die Polymerisatdispersion zugeführt wird.
- 10 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknungshilfsmittel in einem Sprühtrocknungsprozess eingesetzt wird.
- 15 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknungshilfsmittel in einem Kontaktrockner, Wirbelschichtrockner, Bändrockner oder in einem Trocknungsprozess eingesetzt wird, der mit Hilfe von Wärmestrahlung wie z.B. Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.
- 20 11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Polymer für die Herstellung eines Dispergiermittels eingesetzt wird, das aus Polyoxyalkylen-haltigen Strukturelementen, Carbonsäure- und/oder Carbonsäureanhydrid-Monomeren besteht.
- 25 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein pulverförmiges polymeres Dispergiermittel erhalten wird, das eine Restfeuchte < 5 Gew.-% und vorzugsweise < 2 Gew.-% aufweist.
- 30

- 33 -

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass dem mit dem Trocknungshilfsmittel hergestellten polymeren Dispergiermittel qualitätsverbessernde Zusätze aus der Gruppe Kreide, Kieselsäure, Calzit, Dolomit, Quarzmehl, Bentonit, Bimsmehl, Titandioxid, Aluminiumoxid, Flugasche, Zemente, Silikat, Talkum, Glimmer, Anhydrit, Kalk, Kieselgur, Gips, Magnesit, Ton-
5 erde, Kaolin, Schiefer- und Gesteinsmehle, Bariumsulfat sowie Gemische daraus zugesetzt werden.
- 10 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die qualitätsverbessernden Zusätze in feinteiliger Form, vorzugsweise mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1000 μm , eingesetzt werden.
- 15 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen polymeren Dispergiermittel mineralischen Bauwerkstoffen in Anteilen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das abbindende Grundsystem, zugesetzt werden.
- 20 16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen polymeren Dispergiermittel mineralischen Systemen, wie Bitumen-haltige Baustoffe, auf hydraulisch abbindenden Bindemitteln, wie Zement, bzw. auf latent hydraulisch abbindenden Bindemitteln basierende Baustoffe, Gips, Anhydrit oder sonstige Calciumsulfat-basierende Baustoffe, keramische Massen, Feuerfestmassen, Ölfeldbaustoffe und dispersionsbasierende Bau-
25 stoffe, zugegeben werden.
- 30 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknungshilfsmittel einer wässrigen Dispersion eines redispergierbaren organischen Bindemittels bestehend aus einem Basispolymer aus der Gruppe der Vinylester-, Styrol-, Acrylat-, Vinylchlorid- oder Polyurethan-Polymerisate zugesetzt wird.

- 34 -

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion eines redispergierbaren organischen Bindemittels zusätzlich und jeweils bezogen auf das Basispolymer

- 5 f) bis zu 30 Massen-% eines Zementverflüssigers
und/oder
- g) bis zu 30 Massen-% eines Schutzkolloids wie z.B. Polyvinyl-
alkohol und/oder
- h) bis zu 2 Massen-% mindestens einer oberflächenaktiven Sub-
10 stanz wie Emulgatoren oder Netzmittel
und/oder
- i) bis zu 3 Massen-% eines Verdickungsmittels wie Polyacryl-
säure
und/oder
- 15 j) bis zu 2 Massen-% eines Entschäumers

enthält.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 17 oder 18,
20 dadurch gekennzeichnet, dass dem mit dem Trocknungsmittel herge-
stellten Redispersionspulver

- c) 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer
Bestandteile, an feinem Antiblockmittel wie fein gemahlene
25 Aluminiumsilikate, Kieselgur, kolloidales Silicagel, pyrogene
Kieselsäure, Fällungskieselsäure, Mikrosilica, Kaolin, Talkum,
Zemente, Diatomeenerde, Calcium- und/oder Magnesiumcar-
bonat sowie Magnesiumhydrosilikat

30 und

d) 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Basispolymerisat, an weiteren Zuschlagstoffen zugemischt sind.

- 5 20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 18 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Redispersionspulver in mineralisch abbindenden Baustoffen sowie in Fliesenklebern, Spachtelmassen, Gipsbaustoffen, Kalkmörteln, Zementmörteln, Putzen und Trockenmörteln eingesetzt werden.
- 10 21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Redispersionspulver in Klebstoffzusammensetzungen und Anstrichfarben eingesetzt werden.
- 15 22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Redispersionspulver als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel eingesetzt werden.
- 20 23. Redispergierend wirkendes Pulver herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 17 bis 19.
24. Baustoffzusammensetzung enthaltend
- 25 - 10 bis 60 Gew.-% eines mineralischen Bindemittels,
- 0,1 bis 20 Gew.% eines mit dem Trocknungshilfsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Polymerisatpulvers,
- bis zu 25 Gew.% an üblichen Hilfsmitteln, jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
- 30 und
- als Restmenge Zuschläge wie Sand, Füllstoffe, Pigmente, natürliche Fasern und/oder synthetische Fasern.

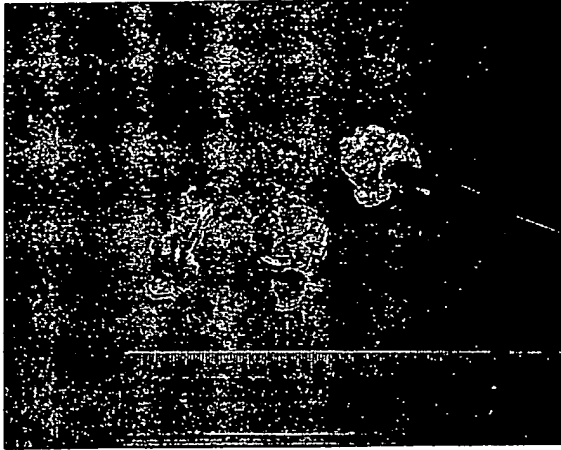


Abbildung 1 (Vergleichsbeispiel 1.1)



Abbildung 2 (Vergleichsbeispiel 1.2)

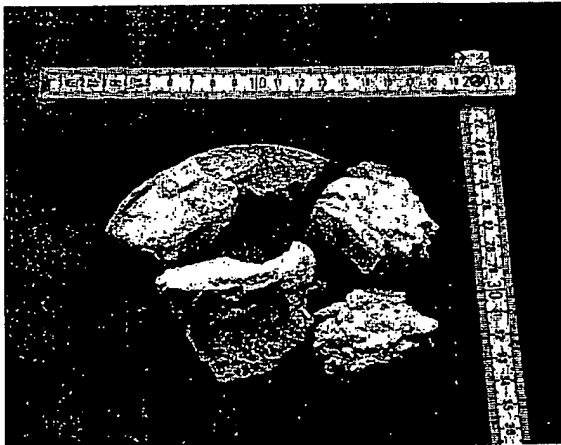


Abbildung 3 (Vergleichsbeispiel 1.3)

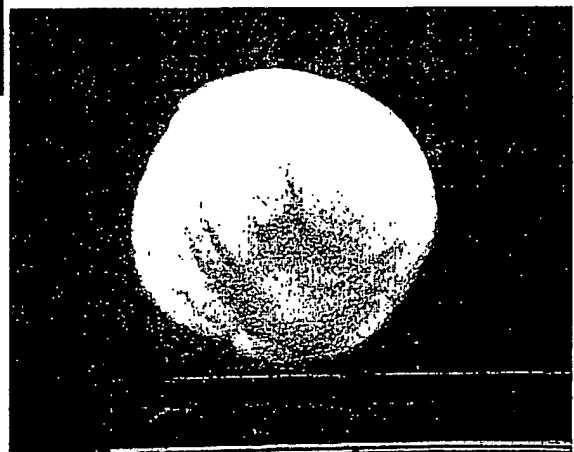


Abbildung 4 (Erfindungsbeispiel)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J3/12 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 861 867 A (BASF AG) 2 September 1998 (1998-09-02) page 2, line 54 -page 10, line 11	1-10, 17-24
Y	---	11-16
X	EP 0 629 650 A (BASF AG) 21 December 1994 (1994-12-21) cited in the application the whole document	1-9, 17-24
X	DE 195 39 460 A (BASF AG) 30 April 1997 (1997-04-30) cited in the application the whole document	1-10, 17-23

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05336

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 671 435 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 13 September 1995 (1995-09-13) cited in the application the whole document ----	1-9, 17-23
X	DE 33 44 242 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20 June 1985 (1985-06-20) cited in the application the whole document ----	1-3, 6-10, 17-24
X	EP 0 601 518 A (AIR PROD & CHEM) 15 June 1994 (1994-06-15) cited in the application page 3, line 17-58 ----	1,2,7-9, 17-20, 23,24
X	DE 22 38 903 A (BASF AG) 21 February 1974 (1974-02-21) cited in the application page 4, line 16-27 ----	1,2,9, 17,23
Y	JP 06 239652 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 30 August 1994 (1994-08-30) paragraphs '0007!-'0012! paragraphs '0021!-'0024! ----	11-16
A	WO 98 28353 A (KISTENMACHER AXEL ;BASF AG (DE); RULAND ALFRED (DE); HARTMANN MARK) 2 July 1998 (1998-07-02) cited in the application page 23, line 35-39 ----	11-16
A	DE 44 06 822 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 7 September 1995 (1995-09-07) cited in the application the whole document ----	1
A	EP 0 467 103 A (BASF AG) 22 January 1992 (1992-01-22) cited in the application column 3, line 26-29 -----	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05336

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0861867	A	02-09-1998	DE 19707746 A1	27-08-1998
			EP 0861867 A2	02-09-1998
			PL 324983 A1	31-08-1998
			US 6133345 A	17-10-2000
			US 6444729 B1	03-09-2002
EP 0629650	A	21-12-1994	DE 4320220 A1	22-12-1994
			AT 157382 T	15-09-1997
			CA 2124742 A1	19-12-1994
			DE 59403840 D1	02-10-1997
			DK 629650 T3	06-10-1997
			EP 0629650 A1	21-12-1994
			ES 2105424 T3	16-10-1997
			JP 7018086 A	20-01-1995
			US 5462978 A	31-10-1995
			US 5604272 A	18-02-1997
			US 5726224 A	10-03-1998
DE 19539460	A	30-04-1997	DE 19539460 A1	30-04-1997
			AT 238375 T	15-05-2003
			AU 7036696 A	01-05-1997
			CA 2188460 A1	25-04-1997
			DE 59610368 D1	28-05-2003
			EP 0770639 A2	02-05-1997
			JP 9169811 A	30-06-1997
			SG 81208 A1	19-06-2001
			US 5962554 A	05-10-1999
EP 0671435	A	13-09-1995	DE 4407841 A1	14-09-1995
			AT 178630 T	15-04-1999
			DE 59505549 D1	12-05-1999
			DK 671435 T3	18-10-1999
			EP 0671435 A1	13-09-1995
			ES 2131712 T3	01-08-1999
			US 5703156 A	30-12-1997
DE 3344242	A	20-06-1985	DE 3344242 A1	20-06-1985
			AT 41017 T	15-03-1989
			AU 565819 B2	01-10-1987
			AU 3165584 A	13-06-1985
			CA 1261541 A1	26-09-1989
			DE 3476888 D1	06-04-1989
			EP 0149098 A2	24-07-1985
			ES 8507159 A1	01-12-1985
			FI 844440 A ,B,	08-06-1985
			JP 1450487 C	11-07-1988
			JP 60124612 A	03-07-1985
			JP 62061207 B	21-12-1987
			NO 844886 A ,B,	10-06-1985
			US 4859751 A	22-08-1989
			ZA 8407164 A	24-04-1985
EP 0601518	A	15-06-1994	AT 190335 T	15-03-2000
			CA 2110448 A1	09-06-1994
			CN 1089584 A	20-07-1994
			DE 69328008 D1	13-04-2000
			DE 69328008 T2	13-07-2000
			EP 0601518 A1	15-06-1994

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05336

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0601518	A		JP 6199556 A	19-07-1994
			MX 9307649 A1	30-06-1994
			NO 934421 A	09-06-1994
			US 5519084 A	21-05-1996
DE 2238903	A	21-02-1974	DE 2238903 A1	21-02-1974
			BE 803257 A1	06-02-1974
			FR 2195644 A1	08-03-1974
			IT 990147 B	20-06-1975
			NL 7310590 A	11-02-1974
JP 06239652	A	30-08-1994	JP 2669761 B2	29-10-1997
WO 9828353	A	02-07-1998	DE 19653524 A1	25-06-1998
			AT 215100 T	15-04-2002
			AU 748254 B2	30-05-2002
			AU 5859298 A	17-07-1998
			BR 9714056 A	09-05-2000
			DE 59706811 D1	02-05-2002
			WO 9828353 A2	02-07-1998
			EP 0946617 A2	06-10-1999
			ES 2175522 T3	16-11-2002
			JP 2001507054 T	29-05-2001
			KR 2000057672 A	25-09-2000
			US 2002132946 A1	19-09-2002
			US 6384111 B1	07-05-2002
			US 2002055559 A1	09-05-2002
DE 4406822	A	07-09-1995	DE 4406822 A1	07-09-1995
EP 0467103	A	22-01-1992	DE 4021216 A1	09-01-1992
			CA 2046066 A1	04-01-1992
			DE 59103967 D1	02-02-1995
			EP 0467103 A2	22-01-1992
			JP 4288335 A	13-10-1992
			US 5342897 A	30-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05336

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J3/12 C04B24/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 861 867 A (BASF AG) 2. September 1998 (1998-09-02) Seite 2, Zeile 54 -Seite 10, Zeile 11	1-10, 17-24
Y	----	11-16
X	EP 0 629 650 A (BASF AG) 21. Dezember 1994 (1994-12-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9, 17-24
X	DE 195 39 460 A (BASF AG) 30. April 1997 (1997-04-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10, 17-23
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gattinger, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05336

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 671 435 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 13. September 1995 (1995-09-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-9, 17-23
X	DE 33 44 242 A (WACKER CHEMIE GMBH) 20. Juni 1985 (1985-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-3, 6-10, 17-24
X	EP 0 601 518 A (AIR PROD & CHEM) 15. Juni 1994 (1994-06-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 17-58 ---	1,2,7-9, 17-20, 23,24
X	DE 22 38 903 A (BASF AG) 21. Februar 1974 (1974-02-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 16-27 ---	1,2,9, 17,23
Y	JP 06 239652 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 30. August 1994 (1994-08-30) Absätze '0007!-'0012! Absätze '0021!-'0024! ---	11-16
A	WO 98 28353 A (KISTENMACHER AXEL ;BASF AG (DE); RULAND ALFRED (DE); HARTMANN MARK) 2. Juli 1998 (1998-07-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 23, Zeile 35-39 ---	11-16
A	DE 44 06 822 A (SUEDEDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF) 7. September 1995 (1995-09-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	EP 0 467 103 A (BASF AG) 22. Januar 1992 (1992-01-22) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 26-29 -----	3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0861867 A	02-09-1998	DE 19707746 A1	27-08-1998
		EP 0861867 A2	02-09-1998
		PL 324983 A1	31-08-1998
		US 6133345 A	17-10-2000
		US 6444729 B1	03-09-2002
EP 0629650 A	21-12-1994	DE 4320220 A1	22-12-1994
		AT 157382 T	15-09-1997
		CA 2124742 A1	19-12-1994
		DE 59403840 D1	02-10-1997
		DK 629650 T3	06-10-1997
		EP 0629650 A1	21-12-1994
		ES 2105424 T3	16-10-1997
		JP 7018086 A	20-01-1995
		US 5462978 A	31-10-1995
		US 5604272 A	18-02-1997
		US 5726224 A	10-03-1998
DE 19539460 A	30-04-1997	DE 19539460 A1	30-04-1997
		AT 238375 T	15-05-2003
		AU 7036696 A	01-05-1997
		CA 2188460 A1	25-04-1997
		DE 59610368 D1	28-05-2003
		EP 0770639 A2	02-05-1997
		JP 9169811 A	30-06-1997
		SG 81208 A1	19-06-2001
		US 5962554 A	05-10-1999
EP 0671435 A	13-09-1995	DE 4407841 A1	14-09-1995
		AT 178630 T	15-04-1999
		DE 59505549 D1	12-05-1999
		DK 671435 T3	18-10-1999
		EP 0671435 A1	13-09-1995
		ES 2131712 T3	01-08-1999
		US 5703156 A	30-12-1997
DE 3344242 A	20-06-1985	DE 3344242 A1	20-06-1985
		AT 41017 T	15-03-1989
		AU 565819 B2	01-10-1987
		AU 3165584 A	13-06-1985
		CA 1261541 A1	26-09-1989
		DE 3476888 D1	06-04-1989
		EP 0149098 A2	24-07-1985
		ES 8507159 A1	01-12-1985
		FI 844440 A , B,	08-06-1985
		JP 1450487 C	11-07-1988
		JP 60124612 A	03-07-1985
		JP 62061207 B	21-12-1987
		NO 844886 A , B,	10-06-1985
		US 4859751 A	22-08-1989
		ZA 8407164 A	24-04-1985
EP 0601518 A	15-06-1994	AT 190335 T	15-03-2000
		CA 2110448 A1	09-06-1994
		CN 1089584 A	20-07-1994
		DE 69328008 D1	13-04-2000
		DE 69328008 T2	13-07-2000
		EP 0601518 A1	15-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0601518	A	JP 6199556 A	19-07-1994
		MX 9307649 A1	30-06-1994
		NO 934421 A	09-06-1994
		US 5519084 A	21-05-1996
DE 2238903	A 21-02-1974	DE 2238903 A1	21-02-1974
		BE 803257 A1	06-02-1974
		FR 2195644 A1	08-03-1974
		IT 990147 B	20-06-1975
		NL 7310590 A	11-02-1974
JP 06239652	A 30-08-1994	JP 2669761 B2	29-10-1997
WO 9828353	A 02-07-1998	DE 19653524 A1	25-06-1998
		AT 215100 T	15-04-2002
		AU 748254 B2	30-05-2002
		AU 5859298 A	17-07-1998
		BR 9714056 A	09-05-2000
		DE 59706811 D1	02-05-2002
		WO 9828353 A2	02-07-1998
		EP 0946617 A2	06-10-1999
		ES 2175522 T3	16-11-2002
		JP 2001507054 T	29-05-2001
		KR 2000057672 A	25-09-2000
		US 2002132946 A1	19-09-2002
		US 6384111 B1	07-05-2002
		US 2002055559 A1	09-05-2002
DE 4406822	A 07-09-1995	DE 4406822 A1	07-09-1995
EP 0467103	A 22-01-1992	DE 4021216 A1	09-01-1992
		CA 2046066 A1	04-01-1992
		DE 59103967 D1	02-02-1995
		EP 0467103 A2	22-01-1992
		JP 4288335 A	13-10-1992
		US 5342897 A	30-08-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)